

PN : JP 08273192 19961018
AN : JP 07076177 19950331
ICM : G11B- 07/24
PA : MITSUI TOATSU CHEM INC
IN : TANIGUCHI YOSHITERU
IN : HIROSE SUMIO
IN : YANAGIMACHI MASATOSHI
IN : UMEHARA HIDEKI
ET : OPTICAL RECORDING MEDIUM

PURPOSE: To obtain an **optical recording** medium excellent in durability and satisfying standards on CD-ROM even when a metal such as Al or Cu is used as the material of the reflecting layer by interposing a half mirror layer of a proper thickness between a substrate and a **recording** layer.

CONSTITUTION: A **gold** half mirror layer of 15nm thickness is formed by sputtering on the grooved surface of an injection-molded polycarbonate substrate of 1.2mm thickness and 120mm diameter having a spiral groove. A soln. contg. 3.5wt.% brominated phthalocyanine dye represented by the formula in dimethylcyclohexane is then dropped on the half mirror layer. The dye is obtd. by adding bromine by 3.5 atoms per 1 molecule on the average to Pd.phthalocyanine having a 1-isopropyl-isoamyloxy group at the α -position of one of four benzene rings constituting phthalocyanine. In the formula, M is tow H atoms, a metal, its oxide or halide, each of Y1-Y4 is oxygen or sulphun each of X1-X4 is halogen, each of I1-I4 is 1 or 2 and (m) is an integral of 0-3.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

Disk Number : MIJP9610PAJ

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-273192

(43)公開日 平成8年(1996)10月18日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
	5 3 8	8721-5D		5 3 8 E
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-76177	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成7年(1995)3月31日	(72)発明者	谷口 義輝 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	広瀬 純夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	柳町 昌俊 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 透明な基板上に適度の厚みのハーフミラー層、特定のフタロシアニン色素を含有する記録層、アルミニウム、銅又はこれらの金属の合金からなる反射層を順次積層してなる光記録媒体。

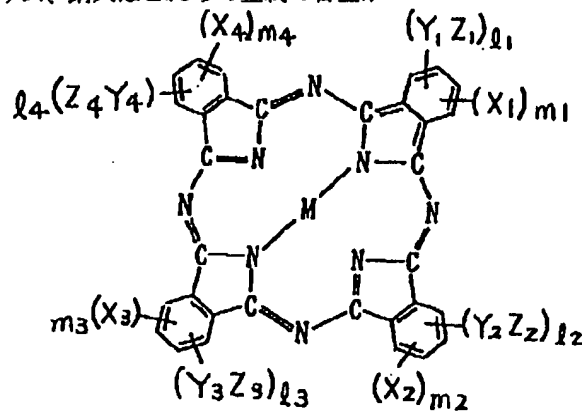
【効果】 反射層にアルミニウムや銅を用いても、65%以上の反射率が得られ、且つ耐久性に優れた光記録媒体が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板上に適度な厚さのハーフミラー層、下記式(1)、〔化1〕で示される色素を含有する記録層、アルミニウム、銅又はこれらの金属の合金か*

*ら選ばれた金属からなる反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体。

【化1】



(1)

〔式(1)に於いて、Mは2個の水素、又は金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物を表し、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は酸素又は硫黄を、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄は4~12個の炭素を有する無置換又は置換炭化水素基を、X₁、X₂、X₃、X₄はハロゲンを、l₁、l₂、l₃、l₄は1又は2を、m₁、m₂、m₃、m₄は0~3の整数を表す。]

【請求項2】 前記ハーフミラー層が反射率80%以上の金属からなり、該膜厚が5~30nmである請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記ハーフミラー層が金、アルミニウム、銅、又はこれらの金属の合金から選ばれた金属である請求項1または2記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記ハーフミラー層が金、銅、又はこれらの金属の合金から選ばれた金属である請求項1~3の何れかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明基板上にハーフミラー層、色素を含有する記録層、反射層及び保護層を有する光記録媒体で、特に記録可能コンパクトディスク(CD-R)の規格であるオレンジブック規格を満足し(すなわち、770~800nmから選ばれた波長の光で記録及び再生が出来)、且つ経済性に優れた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】色素を記録層とし且つ反射率を大きくするため記録層の上に金属の反射層を設け更にこの上に保護層を設けた単板型の記録可能な光記録媒体は、例えば Optical Data Storage 1989 Technical Digest Series Vol.1 45(1989)に開示されている。又、このような媒体の記録層に、シアニン色素や本発明に用いられるフタロシアニン色素を用いた媒体はCD-R媒体として市場に供されている。これらの媒体は、780nmの半導体レーザーで記録することが出来、且つ780nmの半導体レーザ

※ーを搭載している市販のCDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーで再生できるという特徴を有する。しかしながら、現在市場に供されているCD-R媒体は金を反射層としているために、経済性の点から改良が求められていた。反射層にアルミニウムを用いると、60%以下に媒体の反射率が低下する。しかし、アルミニウムやアルミ合金を用いて記録層と反射層の間に無機誘電体やポリマーからなる干渉層を設け、65%以上の高反射率を有する媒体が提案されている。

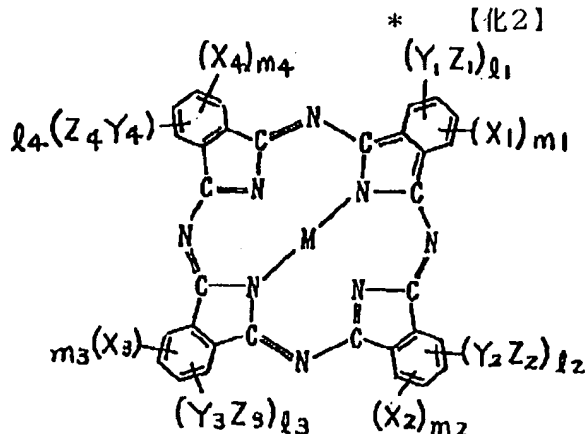
【0003】特開平2-109689、特開平2-109690や特開平2-134350には、シアニン色素からなる記録層の上に、石油樹脂やポリウレタン樹脂等のポリマーからなる干渉層を設けた媒体が開示されている。又、特開平3-246715や特開平4-68603には、SiO₂、MgF₂やAlN等の無機誘電体からなる干渉層を設けた媒体が開示されている。しかしながら、これらの無機誘電体やポリマーを干渉層として用いた媒体は、記録感度が低下したり、記録波形に大きな歪が生じ、CDと同じビットエッジ(マーク長)記録した場合、再生波形に大きな歪が観察され、エラーレート及びジッターが大きくなり、市販のCDプレーヤーで再生することができないと云う問題点があることを我々は見いだした。

【0004】一方、特開平4-265541には、基板を通しての反射率を大きくするために、基板上に金属半透過膜を設けた媒体が開示されている。該媒体は銅フタロシアニン色素の蒸着膜を記録層とし、780nmの光に対する反射率は71%が得られている。しかしながら、該媒体は依然として反射層に金を使用している。又、CDと同じビットエッジ(マーク長)記録した場合、再生波形に大きな歪が観察され、エラーレート及びジッターが大きくなり、市販のCDプレーヤーで再生することができないことを我々は見いだした。

【0005】特開平5-109116号にも、基板と記録層の間に第1光反射層を設けた媒体が開示されている。この媒体は、ペンタメチンシアニン色素やインドアニンNi錯

体色素を記録層とし、780nmの光に対して反射率は75%が得られている。しかしながら、該媒体も、反射層には金を使用している。又、CDと同じビットエッジ（マーク長）記録した場合、再生波形に大きな歪が観察され、エラーレート及びジッターが大きくなり、市販のCDプレーヤーで再生することができないことを我々は見いだした。更に、この媒体は耐久性も悪い。このように従来の媒体でアルミニウムや銅等の安価な金属を反射層としたCD-R媒体で、高感度であり、且つ記録特性（波形歪がなく、エラーレート及びジッター）に優れた媒体は

【0006】



〔式(1)に於いて、Mは2個の水素、又は金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物を表し、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は酸素又は硫黄を、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄は4~12個の炭素を有する無置換又は置換炭化水素基を、X₁、X₂、X₃、X₄はハロゲンを、l₁、l₂、l₃、l₄は1又は2を、m₁、m₂、m₃、m₄は0~3の整数を表す。〕

前記ハーフミラー層が反射率80%以上の金属からなり、該膜厚が5~30nmである前記記載の光記録媒体であり、また、前記ハーフミラー層が金、アルミニウム、銅、又はこれらの金属の合金から選ばれた金属である前記記載の光記録媒体であり、また、前記ハーフミラー層が金、銅、又はこれらの金属の合金から選ばれた金属である前記何れかに記載の光記録媒体である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の媒体は、基本的に、透明な基板上にハーフミラー層、前記式(1)で表されるフタロシアニン色素を含有する記録層、反射層及び保護層を積層してなる。本発明に於いて用いられる透明な基板としては、信号の記録や読み出しを行う光の透過率が85%以上で、且つ光学異方性の小さいものが好ましい。例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂等の公知の樹脂基板が挙げられる。これらの基板は、板状でもフィルム状でも良く、又その形状は、円形でもカード状でも良い。これらの基板の表面には、記録位置を表す案内溝やピツ※

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記した従来のCD-R媒体の欠点を改良した媒体を開発すべく種々検討を行った結果、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明な基板上に適度な厚さのハーフミラー層、下記式(1)、〔化2〕で示される色素を含有する記録層、アルミニウム、銅又はこれらの金属の合金から選ばれた金属からなる反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体であり、

【0008】

〔化2〕

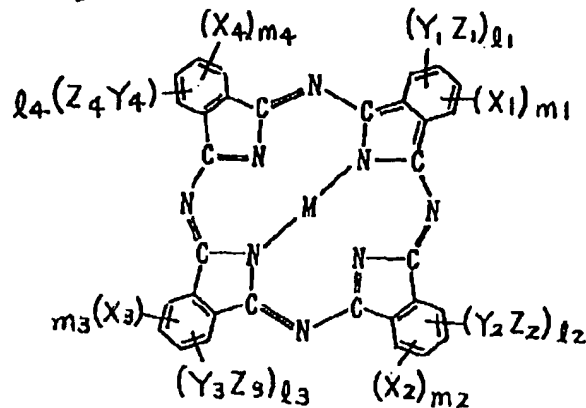
(1)

※トを有していても良い。このような案内溝やピットは、基板の成形時に付与するのが好ましいが、基板の上に紫外線硬化樹脂層を設けて付与することもできる。

【0010】本発明に於いて基板上に設けられるハーフミラー層は、基板を通して入射された光の一部を反射し、残りは透過する役割を有する。かかるハーフミラー層には高反射率の物質が用いられ、反射率が80%以上の金属、例えば、金、銀、銅、アルミニウム等の金属やこれら金属を主成分とする合金が好ましく、耐久性の点から金や銅及びこれらの合金が更に好ましい。このハーフミラー層の膜厚は5~30nmが好ましい。この膜厚があまり薄く例えば5nm未満の場合は、反射率が15%未満となり、又これがあまり厚く例えば30nmを超える場合は、反射率が大きくなり過ぎ、記録感度や変調度が低下し好ましくない。ハーフミラー層を成膜する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等が挙げられる。ハーフミラー層を基板の上に成膜する際に、基板の耐熱性や記録感度等を改良するために、基板の上に無機物やポリマーからなる層を設けても良い。本発明に於いて記録層に用いられる色素は、耐久性や記録特性等の点から下記式(1)、〔化3〕で表されるフタロシアニン色素が好ましい。

【0011】

〔化3〕



(1)

〔式(1)に於いて、Mは2個の水素、又は金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物を表し、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は酸素又は硫黄を、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄は4~12個の炭素を有する無置換又は置換炭化水素基を、X₁、X₂、X₃、X₄はハロゲンを、l₁、l₂、l₃、l₄は1又は2を、m₁、m₂、m₃、m₄は0~3の整数を表す。〕

【0012】式(1)で表されるフタロシアニン色素に於けるMの具体例としては、Cu、Pd、Ni、Mg、Zn、Pb、Cd等の2価の金属、VO等の金属酸化物やAlCl等の金属のハロゲン化物等が挙げられる。一方、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄は、炭素数が4~12の無置換又は置換炭化水素基であるが、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の飽和炭化水素基や、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ドデセニル基、フェニル基、メチルフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基等の不飽和炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、直鎖状でも分枝状であっても良い。又これらの炭化水素基は、ハロゲン、アミノ基、エーテル基等で置換されていても良い。アミノ基やエーテル基で置換されている場合でも置換基中の全ての炭素原子数は4~12個である。又、X₁、X₂、X₃、X₄で表されるハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、沃素等が挙げられる。

【0013】フタロシアニンを構成するベンゼン環に結合している前記したX₁~X₄の置換基及びY₁~Y₄の置換基の置換位置は、特に限定するものではなく、又置換基の種類及び数は一分子中の4つのベンゼン環で異なっても良い。前記したフタロシアニン色素の中で、反射率及び感度、波形歪、エラーレートやジッター等の記録特性からはl₁~l₄は1が好ましい。好ましいフタロシアニン色素のより具体例としては、例えば特開平3-62878号、特開平3-141582号、特開平3-215466号等に記載されている色素が挙げられる。本発明に於いては、ハーフミラー層の上に前記した色素を含有する記録層を設ける。該記録層を設ける方法は、例えばスピコート法、浸漬法、スプレー法、蒸着法等があるが、スピ

*ンコート法が簡便で好ましい。

【0014】スピコート法で成膜する際は、基板やハーフミラー層に実質的にダメージを与えない溶剤を選択することが好ましい。スピコート法で成膜する際の塗布溶剤としては、非極性溶剤や極性溶剤が好ましい。非極性溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤や、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤が挙げられる。又極性溶剤の具体例としては、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フルフリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、テトラフロプロパノール等のアルコール系溶剤が挙げられる。この際、トルエン、キシレン、プロピルベンゼン等の芳香族炭化水素や酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、クロロホルム、四塩化炭素、メチルクロロホルム等のハロゲン系溶剤やジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤を悪影響を及ぼさない範囲で一部併用しても良い。スピコート法で記録層を成膜した後、溶剤を乾燥するために加熱しても良い。なお、この溶剤に対する溶解性の点からは、式(1)のフタロシアニン色素に於いて、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄で表される基は、6~12個の炭素数を有する基が好ましい。

【0015】記録層を成膜する際には、実質的に色素のみにて記録層を形成することができるが、必要に応じてバインダーを併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。又、記録特性などの改善のために他の色素を添加することもできる。記録層の膜厚は変調度や反射率に影響するが、本発明に於いては70nm~300nm、好ましくは80nm~250nmである。

【0016】記録層を成膜する際に、ハーフミラー層と

記録層の間に、記録特性や反射率等を改良するためにさらに無機系誘電体、ポリマーや有機化合物からなる層を設けても良い。本発明に於いては、前記記録層の上に反射層を設ける。かかる反射層としては耐久性や経済性の点から、アルミニウム、銅等の金属やこれらの金属を含有する合金が好ましい。反射層の膜厚は通常40nm~300nm、好ましくは60nm~200nmである。

【0017】反射層を成膜する方法は、例えば真空蒸着、スパッタ法、イオンプレーティング法等が挙げられる。反射層を設ける際に、記録層と反射層の間に反射率や記録特性を改良するために、無機系誘電体、ポリマー、色素や有機化合物からなる中間層を設けることもできる。更に、本発明に於いては、記録層や反射層を保護するために、反射層の上に保護層を設ける。保護層としては、紫外線硬化性アクリル樹脂、紫外線硬化性エポキシ樹脂、シリコン系ハードコート樹脂等が用いられる。その厚みはとくに制限するものではないが、通常1~100 μ m程度である。又、基板鏡面側に、表面保護やゴミ等の付着防止のために紫外線硬化樹脂、無機系薄膜等を成膜しても良い。

【0018】このようにして得られた本発明の光記録媒体はレーザー光を記録層に集束することにより記録や再生を行うことが出来る。記録する際の信号としては、例えばCD等に用いられているEFM変調信号が本発明の効果を達成する上で好ましい。又、再生した信号特性はCD-Rの規格であるオレンジブック規格を十分に満足し、市販のCDプレーヤーで良好に再生が行える。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれにより限定されるものではない。

実施例1

厚さ1.2mm、直径120mmのスパイラル状のグループ（深さ140nm、幅0.4 μ m、ピッチ1.2 μ m）を有する射出成形ポリカーボネート基板のグループを有する面に、スパッタにより厚さ15nmの金のハーフミラー層を成膜した。次にフタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれぞれの1つの α 位に1-イソプロピル-イソアミルオキシ基を有するPd・フタロシアニンに一分子当たり平均3.5個の臭素を付加した臭素化フタロシアニン色素の3.5重量%ジメチルシクロヘキサン溶液を滴下し、この樹脂基板を回転スピンコート法にて、ハーフミラー層の上に実質的に色素のみからなる記録層を成膜した。ここで記録層の膜厚は150nmであった。次に、この記録層の上に反射層として厚さ100nmのアルミニウム薄膜をスパッターにより成膜した。更にこの反射層の上に、紫外線硬化樹脂(SD-17、大日本インキ製)をスピンコートし、紫外線を照射して膜厚5 μ mの保護層を成膜し、光記録媒体を製作した。この光記録媒体をターンテーブルに乗せ、2.8m/sの線速で回転させながら、780nmの発振

波長を有する半導体レーザーを搭載したドライブ（フィリップス製CDD-521）を用いて、レーザービームを基板を通してグループ上の記録層に集束するように制御しながら、記録レーザーパワーを変化させながらEFM変調信号を記録した後、同じ装置を用いてレーザー出力を1mWにして記録した信号の読み出しを行った。8.5mWのレーザー出力の時に最もエラーレートが小さく（最適記録パワー）、 4×10^{-3} であった。又、未記録部の反射率は74%、ジッター23ns、変調度も十分大きく、きわめて良好な記録、再生ができた。又、再生波形には殆ど歪は観測されなかった。又この媒体は786nmの波長のレーザーを搭載した市販CDプレーヤーでトラブルなく再生できた。

【0020】実施例2

ハーフミラー層に7nmの銅を用いる以外は実施例1に準じて媒体を作り評価した。780nmでの最適記録パワーは9.0mW、反射率は70%、エラーレート、ジッターはそれぞれ 2×10^{-3} 、24ns、変調度も十分大きく、きわめて良好な記録、再生ができた。又、再生波形には殆ど歪は観測されなかった。又、市販CDプレーヤーでも良好に再生できた。

【0021】比較例1及び2

ハーフミラー層の膜厚を極めて薄く3nm（比較例1）、または極めて厚く40nm（比較例2）にする以外は実施例1と同じ方法でそれぞれ媒体を作り評価した。比較例1の媒体は反射率が60%でありCD-Rの規格を満足しない。又、比較例2の媒体は記録パワー15mWで記録できたが、再生波形に大きな歪が観測され、エラーレート及びジッターは規格を満足しなかった。又、市販のCDプレーヤーで再生できなかった。もちろん、ハーフミラー層のないものは、そもそも反射率の点でCD-Rの規格を満足しない。

【0022】実施例3

色素としてフタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれぞれの1つの α 位に1-イソプロピル-イソアミルオキシ基を有するCu・フタロシアニン色素を、ハーフミラー層として、25nmの金を用いる以外は実施例1と同じ方法で媒体を作り評価した。最適記録パワーは9.2mW、反射率は74%、エラーレート、ジッターはそれぞれ 4×10^{-3} 、25nsであり、変調度も十分大きく、きわめて良好な記録、再生ができた。又、再生波形には殆ど歪は観測されず、市販CDプレーヤーでも良好な再生が出来るた。

【0023】実施例4

色素としてフタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれぞれの1つの α 位にオクチルチオ基を有するNi・フタロシアニン色素を、反射層に100nmの銅を用いる以外は実施例1と同じ方法で媒体を作り、評価した。最適記録パワーは8.7mW、反射率は69%、エラーレート、ジッターはそれぞれ 6×10^{-3} 、28nsであり、変調度も十

10

20

30

40

50

分大きく、きわめて良好な記録、再生ができた。又、再生波形には殆ど歪は観測されず、市販CDプレーヤーでも良好な再生が出来た。635nmで再生した場合、反射率は30%で、変調度も大きく、且つ、エラーレート及びジッターは小さくきわめて良好な再生が出来た。

【0024】

【発明の効果】本発明の実施例及び比較例から明らかな

ように、本発明に於いては、基板上に特定のフタロシアニン色素を含有する記録層、反射層、保護層を順次積層してなる光記録媒体に於いて、基板と記録層の間に適切な膜厚のハーフミラー層を設けることにより、アルミニウムや銅等の安価な金属を反射層に用いても、CD-Rの規格を満足し、耐久性に優れた光記録媒体を提供すると云う作用効果を奏することができるのである。

フロントページの続き

(72)発明者 梅原 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.